

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22320131151387

廈門大學

硕士学位论文

海水介质中碳酸钙溶解行为探讨：
培养实验结果

On the dissolution of CaCO_3 in seawater based on lab
incubation experiments

魏雅雯

指导教师姓名: 戴民汉 教授

专业名称: 海洋化学

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 6 月

2016年

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学海洋与地球学院海洋碳循环)课题(组)的研究成果,获得(厦门大学海洋与地球学院海洋碳循环)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学近海海洋与环境国家重点)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

(☒)2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 海洋中的钙.....	3
1.1.1 海洋中钙的非保守行为	3
1.1.2 海洋中钙元素的收支平衡	4
1.1.3 海洋内部钙的循环	5
1.2 碳酸钙与细菌培养研究现状	9
1.3 研究内容和目标	11
1.3.1 科学问题	11
1.3.2 科学假设	12
1.3.3 研究内容	12
1.4 论文框架	12
第二章 南海海盆次表层水中方解石表面形态变化的研究	14
2.1 研究区域.....	14
2.1.1 南海区域概况	14
2.1.2 南海碳酸钙研究概况	14
2.2 实验材料及方法.....	15
2.2.1 实验材料	15
2.2.2 航次信息	15
2.2.3 实验方法	17
2.3 实验结果及讨论.....	17
2.3.1 扫描电镜结果	17

2.3.2 原子力显微镜结果	18
2.3 本章小结	20
第三章 饱和海水中非生源碳酸钙(方解石)溶解行为的研究	21
3.1 实验材料	21
3.1.1 培养水样	21
3.1.2 冰洲石	21
3.1.3 细菌	21
3.2 实验设计及样品采集	22
3.2.1 实验设计	22
3.2.2 样品采集	22
3.3 实验方法	23
3.3.1 细菌生长状况的表征	23
3.3.1.1 细菌丰度的测定	23
3.3.1.2 细菌比生长速率的计算	24
3.3.2 碳酸盐系统参数测定	24
3.3.2.1 DIC 的测定	24
3.3.2.2 TA 的测定	24
3.3.3 Ca^{2+} 的测定	24
3.3.4 DOC 的测定	25
3.3.5 营养盐的测定	26
3.3.6 形貌观察	26
3.3.7 相关参数的计算	26
3.3.7.1 pH 的计算	26
3.3.7.2 各参数的归一化计算	26

3.3.7.3 CaCO_3 净溶解速率的计算.....	26
3.3.7.4 CaCO_3 饱和度的计算.....	27
3.3.7.5 无机碳/有机碳的代谢比	27
3.4 实验结果与讨论	28
3.4.1 培养期间冰洲石的溶解行为	28
3.4.1.1 培养期间 Ca^{2+} 变化	28
3.4.1.2 培养期间 TA 的变化	29
3.4.1.3 培养期间 Ca^{2+} 与 TA 的变化差异性讨论	30
3.4.1.4 PC 培养瓶的 TA 溶出检测.....	30
3.4.1.5 冰洲石溶解速率的计算.....	31
3.4.2 冰洲石的溶解原因的探究	32
3.4.2.1 培养体系细菌的生长状况.....	32
3.4.2.2 培养期间 DOC 的变化	33
3.4.2.3 培养期间 DIC 及营养盐的变化.....	34
3.4.2.4 培养期间无机碳/有机碳代谢比	36
3.4.2.5 冰洲石表面形态的变化.....	37
3.5 本章小结	39
第四章 饱和海水中非生源碳酸钙(文石)溶解行为的研究	40
4.1 实验材料.....	40
4.1.1 培养水样	40
4.1.2 文石	40
4.1.3 细菌	41
4.2 实验设计及样品采集.....	41

4.2.1 实验设计	41
4.2.2 样品采集	42
4.3 实验方法	42
4.4 实验结果与讨论	42
4.4.1 培养期间文石的溶解行为	42
4.4.2 文石溶解原因的探究	43
4.4.2.1 培养体系内细菌的生长状况	43
4.4.2.2 培养期间 DOC 的变化	43
4.4.2.3 培养期间 DIC 和营养盐的变化	44
4.4.2.4 无机碳/有机碳的代谢比	46
4.4.2.5 文石表面形态的变化	47
4.4.2 两种非生源碳酸盐矿物溶解行为的比较	48
4.5 本章小结	49
第五章 饱和海水中生源碳酸钙颗石藻生成/溶解行为的研究	51
5.1 实验材料	51
5.1.1 培养水样	51
5.1.2 颗石藻	51
5.1.3 细菌	52
5.2 实验设计及样品采集	52
5.2.1 实验设计	52
5.2.2 样品采集	53
5.3 实验方法	54
5.3.1 颗石藻细胞颗粒数的测定	54
5.3.2 颗粒有机碳、颗粒态总碳、颗粒态总氮的测定	54

5.3.3 颗石藻与细菌荧光显微镜的观察	55
5.3.4 其他参数的测定	55
5.4 实验结果与分析	55
5.4.1 培养体系颗石藻及细菌的生长状况	55
5.4.2 体系无机碳系统相关参数的变化	57
5.4.3 培养体系有机碳相关参数变化	60
5.5 培养期间碳的代谢	63
5.6 培养期间碳酸钙的溶解作用	64
5.6.1 碳酸钙溶解速率的计算	64
5.6.2 碳酸钙溶解原因的讨论	64
5.5 本章小结	67
第六章 结论和展望	68
6.1 本论文总结	68
6.2 尚未解决的科学问题和工作展望	70
参考文献	71
附录	79
参加课题	79
参加航次	79
致谢	80

Contents

Abstract(in Chinese)	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Calcium in the ocean	3
1.1.1 Non-conservative behavior	3
1.1.2 Mass Balance in the ocean	4
1.1.3 Calcium cycle in the ocean	5
1.2 About CaCO_3 dissolution in the seawater and bacteria	9
1.3 Objectives of this study	11
1.3.1 Scientific questions	11
1.3.2 Hypothesis	12
1.3.3 Research contents	12
1.4 Thesis structure	12
Chapter 2 Change in surface morphology of calcite in the subsurface water of the South China Sea	14
2.1 Study area	14
2.1.1 General introduction to the South China Sea	14
2.1.2 About CaCO_3 cycle in the South China Sea	14
2.2 Material and methods	15
2.2.1 Experimental material	15
2.2.2 Cruises	15
2.2.3 Methods	15
2.3 Results and discussion	17
2.3.1 Results of SEM	17
2.3.2 Results of AFM	18

2.3 Summary	20
Chapter 3 Dissolution of calcite in oversaturated seawater.....	20
3.1 Experimental material	20
3.1.1 Water sample	20
3.1.2 Calcite	20
3.1.3 Bacteria.....	20
3.2 Experimental design and sampling	21
3.3 Methods	23
3.3.1 Characterization of bacterial growth	23
3.3.1.1 Measurement of bacterial abundance.....	23
3.3.1.2 Calculation of bacterial specific growth rate	24
3.3.2 Measurements of carbonate system	24
3.3.2.1 Measurements of DIC	24
3.3.2.2 Measurements of TA.....	24
3.3.3 Measurements of Ca^{2+}	24
3.3.4 Measurements of DOC	25
3.3.5 Measurements of nutrients.....	26
3.3.6 Morphological observation.....	26
3.3.7 Calculation.....	26
3.3.7.1 pH.....	26
3.3.7.2 Normalization	26
3.3.7.3 Net dissolution rate of CaCO_3	26
3.3.7.4 CaCO_3 saturation state	27
3.3.7.5 Inorganic to organic carbon metabolish.....	27
3.4 Results and discussion.....	28
3.4.1 Dissolution of calcite during culturing	28

3.4.1.1 Ca^{2+} during culturing	28
3.4.1.2 TA during culturing	29
3.4.1.3 Differences of Ca^{2+} and TA during culturing	30
3.4.1.4 The influence of PC bottle on TA during culturing	30
3.4.1.5 Rates of the calcite dissolution	30
3.4.2 Reasons of the calcite dissolution.....	31
3.4.2.1 Bacteria growth during culturing	32
3.4.2.2 DOC during culturing	33
3.4.2.3 DIC and nutrient during culturing.....	34
3.4.2.4 Inorganic to organic carbon metabolish during culturing.....	36
3.4.2.5 Change of the calcite surface morphology.....	37
3.5 Summary	39
Chapter 4 Dissolution of aragonite in oversaturated seawater	40
4.1 Exprimantal material.....	40
4.1.1 Water sample	40
4.1.2 Aragonite	40
4.1.3 Bacteria.....	41
4.2 Experimental design and sampling	41
4.3 Methods	40
4.4 Results and discussion.....	40
4.4.1 Dissolution of aragonite during culturing.....	40
4.4.2 Reasons of the aragonite dissolution	43
4.4.2.1 Bacteria growth during culturing	43
4.4.2.2 DOC during culturing	43
4.4.2.3 DIC and nutrient during culturing.....	44

4.4.2.4 Inorganic to organic carbon metabolish during culturing.....	46
4.4.2.5 Change of the calcite surface morphology.....	47
4.4.3 Comparison of two abiogenetic CaCO ₃ dissolution behaviour.....	48
4.5 Summary	49
Chapter 5 Dissolution/precipitanton of coccolithophore in oversaturated seawater.....	51
5.1 Exprimental material	51
5.1.1 Water sample	51
5.1.2 Coccolithophore.....	51
5.1.3 Bacteria.....	52
5.2 Experimental design and sampling	52
5.3 Methods.....	54
5.3.1 Measurements of coccolithophore abundance.....	54
5.3.2 Measurements of PC, PIC, POC.....	54
5.3.3 FM observation of the coccolithophore and attached bacteria	55
5.3.4 Others.....	55
5.4 Results and discussion.....	55
5.4.1 Coccolithophore and bacterial growth during culturing.....	55
5.4.2 Inorganic system during culturing.....	57
5.4.3 Organic system during culturing	60
5.5 Carbon meduring culturing	63
5.6 Dissolution of CaCO ₃ during culturing.....	64
5.6.1 Rate of CaCO ₃ dissolution of during culturing	64
5.6.2 Reasons of the aragonite dissolution	64
5.5 Summary	67
Chapter 6 Summary	68
6.1 Conclusion.....	68

6.2 Outlook.....	70
References.....	71
Appendix.....	79
Programs.....	79
Cruise	79
Acknowledgements.....	80

厦门大学博士论文摘要库

摘要

作为地表系统最大的“活跃”碳储库，海洋吸收了大约 30%人类排放的二氧化碳(CO_2)。海洋通过溶解度泵和生物泵调节大气中的 CO_2 浓度，生物泵包括有机碳泵和碳酸盐泵。其中，碳酸盐泵主要通过钙化生物主导的碳酸钙(CaCO_3)生成、溶解和沉降实现，是海洋碳循环的重要组成部分。据估算，60-80%的 CaCO_3 在溶跃面以上已经溶解。较多研究者认为是生物作用等非热力学控制的过程导致了饱和水体中 CaCO_3 的溶解，并提出以下假设：海洋中聚集在 CaCO_3 颗粒表面的微生物，通过呼吸作用释放 CO_2 使 CaCO_3 颗粒周围的 pH 降低，形成酸性的“微环境”；在这个“微环境”中 CaCO_3 处于不饱和状态，从而导致溶解。然而，该过程具体的溶解机制，调控机理仍没有得到确认。因此，本论文通过船载甲板和室内培养实验，探索饱和海水介质中 CaCO_3 溶解行为的控制因素和调控机理。

本论文内容分成两个部分，第一部分是通过船载甲板培养实验，定性研究南海次表层海水对天然矿物方解石表面形貌的影响；第二部分采用室内培养手段，通过宏观水化学浓度分析和微观颗粒结构观察，对饱和海水中三种不同形态的 CaCO_3 的溶解行为进行了定量研究：包括两种非生源 CaCO_3 (天然矿物方解石和文石)和一种生源 CaCO_3 (颗石藻 *Emiliania huxleyi*)。

在船载甲板培养的实验中，本论文通过对比南海次表层海水浸泡前后的方解石表面形态，发现海水浸泡 24 小时后的方解石表面附着一层有机物膜，且在海水作用下，其表面粗糙度(即最高点和最低点之间的垂直距离)变大。该实验说明海水介质会对方解石产生一定影响；但具体的定量研究需要进行进一步的室内培养实验。

在方解石的室内培养实验中，本研究使用厦门五缘湾海水并保留海水中的原位菌，设置无菌对照组、细菌稀释组和细菌富集组，每组设置三个平行实验，加入方解石，对其进行 40 天的暗培养。结果发现，培养体系内的细菌通过呼吸作用氧化分解有机物，使溶解无机碳(DIC)在培养瓶中富集，细菌稀释组和细菌富集组 pH 都下降了约 0.1 个单位，并发现 CaCO_3 的溶解，速率为 $0.92 \pm 0.06 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $1.03 \pm 0.13 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ；同时方解石表面观察到了附着

的细菌；在细菌作用下，方解石的表面产生了球状有机物。该实验说明短周期的室内培养，细菌的作用能够使饱和海水中的方解石发生微弱的溶解。

在文石的培养实验中，同样选择厦门五缘湾海水并保留海水中的原位菌，设置无菌对照组和有菌组，每组设置三个平行实验，加入文石，对其进行 40 天的暗培养。结果发现，相较于无菌组，在文石饱和度($\Omega_{\text{aragonite}}$)大于 1 的条件下，有菌组 Ca^{2+} 和碱度(TA)呈现持续增大趋势，说明细菌的存在会使文石发生溶解，溶解速率为 $3.27 \pm 1.33 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ；同时文石表面包裹一层有机物膜并出现大量腐蚀点。该实验说明短时间的室内培养，细菌的存在会使饱和海水中的文石发生溶解。

在颗石藻的培养实验中，首先对 *Emiliana huxleyi* 进行了纯化和扩大培养，设置无菌对照组和有菌组，每组设置三个平行实验，接入等量经纯化的颗石藻，有菌组接入南海南海海盆区域东南亚时间序列站(SEATS 站)六种纯化菌株，进行 40 天的培养。实验结果表明，在指数期，细菌对颗石藻无显著影响，但细菌会缩短颗石藻的稳定期，加速其进入衰亡期；同时，颗石藻的衰亡也会促进细菌的繁殖。与无菌组对比，由于细菌的呼吸作用，有菌组溶解有机碳(DOC)表观产生量减少，被再矿化溶出的营养盐增多，DIC 积累增大。培养的后期(第 14-40 天)，在海水饱和的条件下，无菌组和有菌组都观察到了 CaCO_3 的溶解，无菌组溶解速率为 $3.08 \pm 1.05 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ，有菌组溶解速率为 $4.12 \pm 0.81 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ，即细菌导致了额外的 CaCO_3 溶出。结合电镜扫描图像和荧光显微镜照片，发现细菌依附颗石藻颗粒生长，对 CaCO_3 骨架有明显的腐蚀破坏。该实验表明细菌会加速颗石藻的衰亡，在过饱和状态下引起颗石粒的破碎溶解；同时也表明处在衰亡期的颗石藻分泌的代谢物质也会使颗石粒溶解。

综上所述，本论文主要使用室内培养实验的方法展示了在饱和海水中，细菌的代谢活动能够使方解石、文石和颗石粒溶解，验证了饱和水体中 CaCO_3 溶解的可能性，确定了细菌的代谢活动能够促进其溶解。

关键词：碳酸钙溶解；细菌；饱和；室内培养实验

Abstract

As the largest carbon reservoir on the earth surface, ocean has taken up about 30% of the anthropogenic carbon dioxide (CO_2) emissions since the industrial revolution. Ocean moderates the atmospheric CO_2 primarily through solubility pump and biological pump. Calcifiers play a key role in the biological pump by transferring carbon from the surface to the deep ocean, meanwhile releasing CO_2 to atmosphere. The dissolution and precipitation of calcium carbonate (CaCO_3) is therefore an important part of the ocean carbon cycle. There have been increasing evidences of the dissolution of CaCO_3 above the lysocline now, the percentage of which was estimated to be up to 60-80%. Current understanding suggests that biological processes other than non-thermodynamic processes lead to the dissolution of CaCO_3 in the supersaturated seawater. One of the possible hypothesis proposed that the respiration of bacteria attached to the CaCO_3 particles would produce an acid “micro-environment” where dissolution of CaCO_3 particles is induced. However, the mechanistic understanding of this biologically mediated CaCO_3 dissolution and its controls were not enough yet. In this context, we examine the relationship between bacteria and CaCO_3 dissolution in seawater by designing an in situ seawater immersion test and a series of lab incubation experiments.

This study investigates the CaCO_3 dissolution from qualitative and quantitative approaches: exploring the influence of the South China Sea subsurface seawater on the surface morphology of calcite through ship deck cultivation experiments and exploring the CaCO_3 (abiogenetic and biogenic) dissolution behavior in the supersaturated seawater through lab incubations. We use calcite (Iceland spar) and aragonite as abiogenetic CaCO_3 , and choose Coccolithophorid species *Emiliania huxleyi* as a representative biogenic CaCO_3 , which is the main calcifying organism and regarded as one of the most important primary producers in the open ocean.

In the qualitative culture experiment, this study compared the difference in surface morphology between original and cultured Iceland spar immersed in the seawater for 24 h. Results showed that an organic film was built up on the surface of the Iceland spar after being immersed in seawater, suggesting that seawater may have effects on calcite.

In the culture experiment of calcite (Iceland spar), we conducted a 40-day dark

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.